

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-201231**  
(43)Date of publication of application : **04.09.1987**

---

(51)Int.Cl. B29C 67/22  
B29B 9/16  
C08J 9/22

---

(21)Application number : **61-044695** (71)Applicant : **MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK**  
(22)Date of filing : **28.02.1986** (72)Inventor : **NIINUMA KIKUO  
TANAKA KOSHI**

---

## (54) PREPARATION OF MINUTE FOAMED BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a method for easily dispersing big flocculated particles formed so as to have a uniform particle size, by containing a first process foaming minute globules under heating to quench the foamed particles and a second process for continuously passing a slurry of the foamed particles obtained through the gap between two rotating grinding wheels to disperse flocculated foamed particles.

**CONSTITUTION:** A slurry of thermally expansible minute globules each having a thermoplastic resin outer shell including a volatile liquid foaming agent and steam are continuously mixed in a foaming pipe so as to keep predetermined pressure and temp. to foam minute globules under heating and, after quenching, the slurry of foamed particles obtained is continuously passed through the gap between two rotating grinding wheels to disperse flocculated foamed particles to prepare minute foamed globules. Each of the thermally expansible minute globules has an outer shell comprising a thermoplastic resin, for example, acrylonitrile or methacrylate and includes the volatile liquid foaming agent, for example, hydrocarbon or Freon such as Trichlorofluoromethane. The thermally expansible minute globules are dispersed in a range of 2W30wt% to be used in a slurry form.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-201231

⑬ Int.C1.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)9月4日  
B 29 C 67/22 8517-4F  
B 29 B 9/16 7206-4F  
C 08 J 9/22 8517-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 微小発泡体の製造方法

⑯ 特願 昭61-44695  
⑰ 出願 昭61(1986)2月28日

⑱ 発明者 新沼 喜久夫 八尾市瀧川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑲ 発明者 田中 耕嗣 八尾市瀧川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内  
⑳ 出願人 松本油脂製薬株式会社 八尾市瀧川町2丁目1番3号  
㉑ 代理人 弁理士 青山 葉 外2名

明細書

1. 発明の名称

微小発泡体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 振発性液状発泡剤を内包した熱可塑性樹脂外殻を有する熱膨張性微小球のスラリー液および蒸気を発泡管内で所定の圧力、温度を維持するように連続的に混合することにより該微小球を加熱し発泡せしめ、これを急冷する第1の工程と、得られた発泡体のスラリー液を2枚の回転している砥石の間隙に連続的に通過させて凝集発泡体を分散せしめる第2の工程を含むことを特徴とする微小発泡体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、熱可塑性樹脂よりなる微小発泡体の製造方法に関する。

従来技術

振発性液状発泡剤を、熱可塑性樹脂外殻に内包した熱膨張性微小球の発泡方法は、たとえば米国

特許第3611583号、特公昭59-53290号公報あるいは特公昭47-25148号公報等に開示されている。

米国特許第3611583号記載の技術は、熱膨張性微小球を分散させた水溶液(スラリー液)を移動している水平なベルト上に広げ、該微小球を沈着させ空気加熱あるいは蒸気加熱することにより水を取り除くとともに、微小球を加熱し発泡せしめる方法である。

この方法は、ベルト上で微小球同志が接触して沈着した状態あるいは層状に重なり沈着した状態で加熱発泡させるため、粒子が融着により凝集をおこして巨大な凝集粒子を形成するのみならず、粒子の沈着状態が均一でないために、ベルト上で微小球が均一に加熱されず発泡の度合が不均一となるなどの欠点が存在する。

また、生成した凝集粒子を分散させることは非常に困難であり、従来はたとえばヘンシェルミキサー等の高速剪断機あるいはハンマーミル等の乾式粉碎機を使用して粉碎し分散させていたが、前

者の方法では凝集粒子を分散させることは容易でなく、また粒度のバラツキが大きくかつ発泡体微粒子自体が破壊されてしまう等の問題があり、後者の方法では発泡体の耐熱性および強度の点から問題がある。さらに該方法は空気輸送捕集装置が必要であり設備の増大化をもたらす。

特公昭59-53290号公報記載の技術は、熱膨張性微小球のスラリーを加熱空気中に噴霧して、微小球を乾燥および発泡させて、さらに発泡した微小球を空気から分離捕集する方法である。

しかし、この方法は発泡に要する熱を加熱空気から得るものであり、また発泡体を空気から分離する捕集装置を使用しなければならず設備の増大化を生じる。

特公昭47-25148号公報記載の技術は、熱膨張性微小球自体を空塔中に落下させ、微小球に加熱空気あるいは加熱蒸気を噴射し粒子を発泡させる方法である。

しかし、この方法は熱膨張性微小球を自然落下させ加熱するので、該微小球の大小による落下速

度の違いおよび空塔内の気流の流れの不均一性により個々の微小球が均一に加熱されず発泡の度合が不均一となるのみならず、空塔類などの巨大な設備が必要となる等の欠点が存在する。

#### 発明が解決しようとする問題点

上述のように、従来法により発泡微小球を作製した場合、発泡させる時の熱により微小球どうしが融着して凝集をおこし巨大な凝集粒子を形成し易い。また凝集粒子を均一に分散させる適当な方法がなく製造した凝集発泡体の粒度のバラツキが大きい。さらに個々の熱膨張性微小球の発泡の度合が均一でないために均一な密度をもつ製品を得ることは難しい。また従来の微小発泡体の製造方法の実施には巨大な設備を必要とする等の問題が存在する。

本発明は以上のような問題点を解消し、熱膨張性微小球を均一に発泡させ、さらにそれらの凝集を最小限に押さえるとともに、生成した巨大な凝集粒子を均一な粒度に容易に分散させる方法、及び以上の方法を簡潔な装置で達成できる方法を提

-3-

供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

すなわち本発明は、揮発性液状発泡剤を内包した熱可塑性樹脂外殻を有する熱膨張性微小球のスラリー液および蒸気を発泡管内で所定の圧力、温度を維持するように連続的に混合することにより該微小球を加熱し発泡せしめ、これを急冷する第1の工程と、得られた発泡体のスラリー液を2枚の回転している砥石の間隙に連続的に通過させて凝集発泡体を分散せしめる第2の工程を含むことを特徴とする微小発泡体の製造方法に関する。

本発明に使用しうる熱膨張性微小球は、米国特許第3,611,583号明細書等に記載された方法により容易に製造し得る。

熱膨張性微小球は熱可塑性樹脂、たとえばアクリロニトリル、メタクリレート、ステレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリレート等を外殻とし、揮発性液状発泡体、たとえばブタン、プロパン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタン、neo-ペンタンのような炭化水素、トリクロロフルオロ

-4-

メタン等のフレオン類等を内包するものであればよい。市販品としては、たとえばマイクロスフェアF-30あるいはF-50(松本油脂製薬株式会社製)等が容易に入手できる。またその大きさは直径1~500μmのものを適宜選択して使用してよく特に制限されるものではない。

熱膨張性微小球は、2wt%~30wt%の範囲で水に分散させスラリー液にして使用する。2wt%より少ないと生産効率が悪くなり、30wt%より多いとスラリー液の流動性が悪くなり増やした分だけの生産効率が得られない。

本発明の特徴は、熱膨張性微小球のスラリーを発泡管を通過させながら、これに加熱蒸気(例えば120~220°C)を吹き込み、スラリー温度を急速に発泡温度以上に一気に上昇させた後、所定時間(例えば0.1~1秒)保持した後、冷水等と接触させて急冷することにある。このような手段を採用することにより、連続作業が可能となり発泡管内での温度、圧力および滞留時間等を制御できる。その結果個々の熱膨張性微小球を任意の

度合に均一にしかも容易に発泡させることができ。発泡管は上記スラリー液および蒸気が供給されて混合し吐出できる構造であれば良く、円筒状のものが好ましい。

発泡管の大きさは、生産能力に対応させて適宜選択することができる。一般的には直径10～50mm、長さ150～1000mmが実用上好ましい。具体的には例えば直径16mm、容積6.0mlの円筒状の発泡管を使用すればF-50E熱膨張性微小球2tonを28～33日で生産することができる。

本発明に従えば、コンパクトな発泡管を使用してスラリー液と蒸気を連続的に混合して微小発泡体を生産するので、設備の増大化をもたらさない。

混合する蒸気は、スラリーを攪拌しつつ加熱する働きをするもので、水中に分散している熱膨張性微小球を偏りなく熱するとともに該微小球内の揮発性液状発泡剤を気化させ発泡させる。

発泡管内の温度は、スラリー液の発泡管内への流入量と該スラリー液と同時に混合される水蒸気

の温度およびその流量により調整される。

本発明による発泡管内の温度は、発泡管の中央に設けた熱電対により測定される温度によって規定するのが好ましく、発泡管内の滞留時間、熱膨張性微小球の発泡させたい度合に対応して設定されるべきものである。たとえば発泡の度合を大きくして見掛け密度の小さい発泡体を得たい時は、温度を高めにして滞留時間を長くすればよい。また発泡の度合を小さくして見掛け密度の小さい発泡体を得たい時は、温度を低めにして滞留時間を短くすればよい。

発泡管内の温度は、50℃～200℃、好ましくは80℃～150℃の範囲に設定すべきである。200℃より高く設定すると発泡体どうしが融着あるいは凝集しやすくなるとともに、発泡の度合を制御しにくくなる。50℃より低い温度に設定すると微小球を発泡させることができなくなる。

発泡管内の圧力は、発泡管内へのスラリー液の流入量およびそれと同時に流入混合される蒸気の圧力に依存し、微小球の発泡の度合を支配する！

-7-

つの要因となる。

発泡管内での滞留時間は、上述した発泡管内の温度および圧力に対応して、熱膨張性微小球の発泡させたい度合に応じて設定されるべきものであり、発泡管内へ流入するスラリー液および蒸気の流量、発泡管内から流出するスラリー液の流量および発泡管内の圧力により調整する。

次に、加熱され発泡された微小球発泡体含有スラリー液は発泡管から流出し、冷却水と混合され急冷される。急冷することにより発泡した微小球の凝集を起こりにくくする。冷却水の水量は多い程その効果が大きいが、適当に粒子の凝集を押さえることのできる程度の水量であればよい。

本発明の他の特徴は、以上のように発泡させて急冷した発泡体微小球含有スラリー液を一定の間隔をもって配置された2枚の回転している砥石の間を連続的に通過せしめることにより、発泡時生成した微小球凝集粒子をその粒子自体が破壊しないように均一な粒度にしかも効率良く分散できることにある。

-8-

本発明に使用する砥石は円盤状のもの2枚を向かい合わせに配置し、一方あるいは両方の砥石を回転させる形式のものであってよい。

砥石間の間隙は、原料に使用した熱膨張性微小球の大きさおよび該微小球の発泡の度合を考慮して適宜選択して設定すればよいが、125μm以上に設定することが望ましい。125μmより小さいと発泡した微小球自体の破壊が生じやすくなる。使用する砥石の粒度は、原料に使用した熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の種類により選択すればよく16～325mesh、好ましくは60～120meshのものを使用する。325meshより小さいかあるいは16meshより大きいと凝集粒子の分散をうまく行い得なくなる。

砥石の回転数は、一方の砥石と他方の砥石との相対的な回転数が500rpm～10000rpm、好ましくは2000rpm～5000rpmになるように設定する。5000rpmより小さいと凝集粒子の分散をうまく行い得ないし10000rpmより大きいと発泡した微小球自体の破壊を招く。

砥石間を通過後、発泡体微小球はスラリー液から分離、乾燥される。

以上のようにして製造された微小発泡体は、例えば断熱剤、防音剤、クッション剤あるいは電気絶縁剤などの公知の用途に応用されうるが、それらに限定されるものではない。

本発明のさらに別の特徴は、本発明を実施するための装置をコンパクトにまとめることができるにある。

以下に本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

第1図に本発明に従い構成した発泡装置の概略図をフローシートで表した。

熱膨張性微小球マイクロスフェアーF-30(松本油脂製薬株式会社製:外殻樹脂:塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体)(粒径1.0~2.0μm)5.0wt%含有する分散液を水導入管(1.8)からスラリータンク(1)に導入し攪拌機(5)で混合してF-30の5wt%スラリー液を調製した。

-11-

1.00μm以上になった粒子が3.0~4.0%であった。

コロイダー(1.4)の内部は第2図に示したような断面を有する2枚の円盤状の砥石(2.2)および(2.3)を有している。図中央印(2.4)は砥石間を通過するスラリー液の流れを示す。砥石(2.2)および(2.3)には砥石粒度100meshのものを使用し、両者のクリアランスは2.50μmとり、砥石(2.2)は固定し砥石(2.3)を3600rpmで回転させた。コロイダー(1.4)の上部に溜まったスラリー液を1.8リットル/minで上記砥石間に流入させ凝集粒子を分散させた。

スラリー液はコロイダー(1.4)を通過後、中間タンク(1.5)へ送られ水導入管(2.1)から供給される多量の水と混合、希釈されて、さらにポンプ(1.6)により遠心脱水機(1.7)に送られる。遠心脱水機(1.7)によりスラリー液から微小発泡体を分離した。分離した微小発泡体を乾燥して製品とした。

得られた微小発泡体は、凝集していない発泡粒

該スラリー液をポンプ(2)により流量計(3)が2.5リットル/minの流量を示すように、スラリー導入管(2.0)から発泡管(直径1.6mm、容積1.20ml;ステンレス(SUS304TP)製)(4)に送り込み、さらに水蒸気(温度が147°Cで、圧力が圧力計(9)により3.0kg/cm<sup>2</sup>を示す)を蒸気導入管(1.1)より供給し、前記スラリー液と混合した。混合後スラリー液の温度を、発泡管(4)の中央に設けた熱電対(6)により検知し温度指示調節計(7)に伝達し、蒸気の混入量を流量調節弁(8)によりスラリー液が設定温度になるように調整した。本実施例では120°Cに温度設定した。その時圧力計(1.0)は1.8kg/cm<sup>2</sup>を示した。

発泡管吐出部(1.2)から流出するスラリー液を、冷却水導入管(2.2)から供給される冷却水(水温15°C)と混合し該スラリー液を50~60°Cに冷却し、コロイダー(1.4)の上部に流入させた。その時流量計(1.3)は1.2リットル/minを示した。この時点では凝集していない発泡粒子3.0~7.0μmのものが60~70%であり、凝集して

-12-

子3.0~7.0μmのものが9.7~9.9%であり、凝集して1.00μm以上となった粒子は数%であった。また見掛け密度は0.02g/mlであった。

#### 実施例2

発泡管温度の設定温度を種々変化させた以外は実施例1と同様に行った。

各温度で得られた微小発泡体は、凝集していない発泡粒子3.0~7.0μmのものが9.7~9.9%であった。

発泡管温度と得られた発泡体の見掛け密度の関係を第3図に示した。

第3図から明らかなように本発明を用いれば約0.17g/cm<sup>3</sup>~約0.02g/cm<sup>3</sup>範囲で任意の見掛け密度を持つ発泡体を得ることができる。

#### 発明の効果

本発明により広範囲の見掛け密度域内で所定の見掛け密度を有し、かつ凝集粒子をほとんど含まない均一な粒径をした微小発泡体をコンパクトな装置で得る事ができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は発泡装置のフローシートを示す図、第2図は砥石の断面概略図、第3図は見掛け密度と発泡管温度との関係を示す図である。

図中の記号は以下の通りである。

1 …スラリータンク、	2, 16 …タンク、
3, 13 …流量計、	4 …発泡管、
5 …搅拌機、	6 …熱電対、
7 …温度指示調節計、	8 …流量調節弁、
9, 10 …圧力計、	11 …蒸気導入管、
12 …吐出部、	14 …コロイダー、
15 …中間タンク、	17 …遠心脱水機、
18, 21 …水導入管、	19 …試料導入管、
20 …スラリー導入管、	22 …冷却水導入部

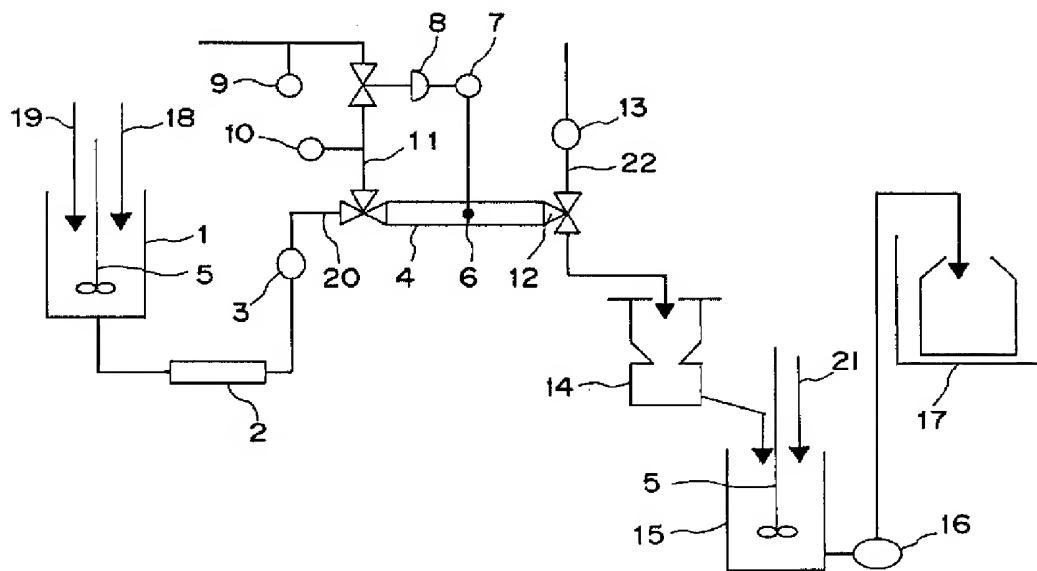
特許出願人 松本油脂製薬株式会社

代 理 人 弁理士 青山 葵 ほか2名

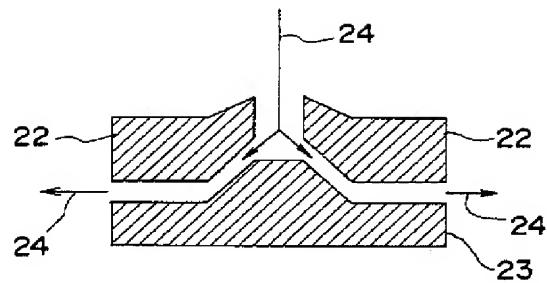


- 15 -

第1図



第2図



第3図

